Beiträge zu dem Problem der Flüssigkeitswiderstände hoher Ohmzahl.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen Philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Erich Schwarzkopf

aus Eschwege.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Göttingen.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

1915.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. August 1914.

Referent: Herr Geh. Rat Prof. Dr. Riecke.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0104

Einleitung.

In neuerer Zeit ist die Nachfrage nach hohen elektrischen Widerständen besonders groß geworden. Deshalb hat man es auf die verschiedenste Weise versucht, solche Widerstände herzustellen: Bronson benutzt in seinem nach ihm benannten Widerstande die schwer leitende durch ein Radiumpräparat ionisierte Luftsäule, die sich zwischen zwei Metallplatten befindet, als Leiter, wobei er Widerstände von der Größenordnung 10^{10} Ohm und mehr erhält. F. A. August verwendet Papier, das mit Tusche getränkt ist, oder auch ein Tuschestäbchen selbst als schwer leitendes Material. Zu groben Messungen dienen häufig hohe Widerstände aus den schwer leitenden dünnen Graphitschichten von Bleistiftstrichen, die man auf Holz oder Hartgummi zieht. Die älteste Methode zur Erzeugung hoher Widerstände ist wohl die, als Leiter schwer leitende Elektrolyte zu benutzen.

Schon im Jahre 1879 gibt Prof. Hittorf in einer Arbeit einen Flüssigkeitswiderstand an, dessen Elektrolyt aus einer Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol besteht und dessen Elektroden Kadmiumbleche sind. Einen anderen Flüssigkeitswiderstand beschreibt Prof. Nernst. Sein Elektrolyt besteht aus einer wäßrigen Lösung von Manit, Borsäure und etwas Chlorkalium. Die Lösung hat das spezifische Leitvermögen 0,00097, welches von der Temperatur sehr wenig beeinflußt wird. Wegen seiner Zusammensetzung ist der Nernstsche

Widerstand nur für Wechselstrom brauchbar, bei Durchgang von Gleichstrom würde wegen des Gehaltes an Chlorkalium eine Zersetzung des Wassers, wahrscheinlich auch der anderen Stoffe erfolgen.

Weil nun der »Bronsonwiderstand« unbequem zu handhaben und auch kostspielig ist, und die Tuschewiderstände ebenso wie die Widerstände aus Graphit wegen ihrer Inkonstanz, ihrer großen Abhängigkeit von der Temperatur und der Belastung nur eine beschränkte Anwendungsmöglichkeit besitzen, so versucht man es besonders in der allerletzten Zeit wieder, das Problem der hohen elektrischen Widerstände mit Hülfe schwer leitender Flüssigkeiten zu lösen.

In Phil. Mag. 22, Seite 568 beschreibt Norman Campbell einen Flüssigkeitswiderstand, bei dem eine Mischung von Xylol und absolutem Alkohol als Elektrolyt dient und dessen Elektroden Platin-, Kupfer- oder Zinkbleche sind. Das spezifische Leitvermögen der Mischung ist von der Größenordnung 10^{-10}. Statt des »Bronsonwiderstandes« ist dieser Widerstand schon häufig mit gutem Erfolg angewendet worden.

Da über den Hittorfschen Widerstand nur wenig bekannt ist, der Campbellsche Widerstand neuerdings wohl genauer untersucht, aber noch keinem allgemeinen System untergeordnet ist, nach dem man ähnliche Widerstände finden kann, so veranlaßte mich Herr Geheimrat Prof. Dr. Riecke, über diese Widerstände zu arbeiten. Von einer Untersuchung des Nernstschen Widerstandes wurde wegen seiner beschränkten Verwendbarkeit abgesehen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit ist zunächst der Hittorfsche Widerstand eingehend untersucht worden; daran anschließend wurden Versuche unternommen, mit Hülfe von Salzlösungen in organischen Lösungsmitteln neue Widerstände herzustellen. Im zweiten Teil wird zuerst der Campbellsche Widerstand behandelt und versucht, die Äthylalkohol-Xylol-

Mischung durch Mischungen anderer organischer Flüssigkeiten zu ersetzen. An der Hand der gewonnenen Resultate werden Versuche gemacht, das Prinzip des Campbellschen Widerstandes zu verallgemeinern.

Am Schlusse der Arbeit sind die Resultate nochmals kurz zusammengefaßt.

Erster Teil.

Versuche an Salzlösungen.

A. Der Hittorfsche Widerstand.

Allgemeines.

Der von Hittorf angegebene Widerstand besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Glasgefäß, in das 2 kreisrunde amalgamierte Kadmiumbleche wagerecht übereinander eingebaut sind; als Elektrolyt dient eine etwa 10 %ige Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol. Hittorf hat gerade diese Lösung wohl deshalb verwendet, weil er ihr bei seinen Arbeiten begegnet ist und weil der Amylalkohol wie das Kadmiumjodid leicht chemisch rein zu erhalten sind. Die gewünschte schlechte Leitfähigkeit der Lösung ist durch die geringe Dissoziationskraft des Amylalkohols bedingt, der dem gewöhnlichen besser dissoziierenden Äthylalkohol gegenüber noch den Vorteil hat, nicht hygroskopisch zu sein.

Man erkennt beim Hittorfschen Widerstand sofort den Fall unpolarisierbarer Elektroden: Metallelektroden stehen in der Lösung eines Salzes, dessen Metall das Metall der Elek-

troden ist. Schickt man einen Strom durch eine Zelle mit unpolarisierbaren Elektroden, so wird das Metall auf der Anode aufgelöst und auf der Kathode abgeschieden. Äußerlich treten keine Zersetzungsprodukte auf. Dieser Idealfall ist bei dem Hittorfschen Widerstand nur unvollkommen erreicht. Das Kadmium wird an der Anode aufgelöst, es scheidet sich jedoch nicht glatt an der Oberfläche der Kathode ab, sondern überzieht dieselbe mit losen schwärzlichen Flocken, die Hittorf für eine Modifikation des Kadmiums hält. Selbst das Amalgamieren der Elektroden hilft diesem Übelstand nicht ab. Bei Verwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel für das Jodkadmium findet Hittorf dieselbe Erscheinung.

Eine geringe Polarisation tritt auch bei unpolarisierbaren Elektroden auf; sie hat ihren Ursprung im Innern der Lösung und ist durch die Konzentrationsunterschiede, die durch die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Ionen hervorgerufen werden, bedingt. Damit diese Konzentrationsunterschiede leicht ausgeglichen werden, läßt Hittorf die größere Konzentration an der oberen Elektrode entstehen, indem er diese zur Anode macht. Die schwerere Lösung sinkt dann gleich herunter zur Kathode und bewirkt so einen schnellen Ausgleich.

In der physikalischen Praxis jedoch hat sich eine andere Form von Widerstandsgefäßen eingebürgert. Man benutzt entgegen der Angabe von Hittorf, U förmig gebogene Röhren, wohl deshalb, weil das Einbauen der Elektroden hier leichter zu bewerkstelligen ist als in zylindrischen Gefäßen. Bei dieser Anordnung der Widerstände findet man, daß nach längerem Gebrauch die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des Rohres ungleich hoch steht und zwar auf der Seite der Kathode höher als auf der Anodenseite, was durch die oben erwähnten Konzentrationsunterschiede sofort erklärlich ist. Außer der Konzentrationspolarisation wird natürlich auch eine Änderung des

Gesamtwiderstandes bei dieser Anordnung eintreten. Sie ist deshalb für genaue Messungen von vornherein zu verwerfen.

Der Gang der Untersuchungen.

Bei dem Hittorfschen Widerstande sollte zunächst der Elektrolyt eingehend untersucht werden. Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Menge des aufgelösten Jodkadmiums sollte festgestellt und zugleich der Temperaturkoeffizient der Lösungen bestimmt werden, da diese Größen bei Widerständen am meisten interessieren.

Die ersten Beobachtungen wurden in einem Arrheniusschen Leitfähigkeitsgefäße mit Platinelektroden in üblicher Weise nach der Methode von F. Kohlrausch mittels Brücke, Telephon und Wechselstrom gemacht. Die Elektroden waren mit Platinmohr überzogen, um von der Polarisation möglichst bei den Messungen nicht beeinflußt zu werden, da diese eine Verwaschung des Tonminimums zur Folge hat. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde mit konz. Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol beschickt und der Widerstand bei 18° beobachtet und dann auf ca. 40° erwärmt. Nach erfolgter Abkühlung hatte das Leitvermögen bei 18° bedeutend zugenommen. Wiederholt vorgenommene Versuche zeigten dasselbe Resultat. Außerdem beobachtete man, besonders wenn das Tageslicht grell war, eine deutliche Braunfärbung der Lösung, die auf abgeschiedenes Jod deutete. Es wurde vermutet, daß das Licht die Ursache der Zersetzung war, die die Änderung des Widerstandes bedingte. Das bisher hell durchsichtige Glas des Widerstandsgefäßes wurde daher durch ein dunkelgrünes ersetzt, wodurch die Wirkung des Lichtes praktisch ausgeschaltet wurde. Der Widerstand der konz. Lösung wurde alsdann bei konstant gehaltener Temperatur zu verschiedenen Zeiten beobachtet. Es ergab sich auch diesmal eine Abnahme

des Widerstandes, eine Braunfärbung der Lösung fand jedoch nicht statt. Solche Widerstandsänderungen sind schon häufiger beobachtet worden. So gelang es Holland nicht, den Widerstand einer Lösung von Kupferchlorid in Äthylalkohol konstant zu erhalten. Auch Cohen beobachtete derartige Erscheinungen. Besonders eingehende Untersuchungen hat Kellermann hierüber gemacht. Seine Ansicht jedoch, daß eine Absorption der gelösten Stoffe durch das Platinmohr stattfindet, läßt sich bestreiten, denn es ist viel wahrscheinlicher, daß das mit Sauerstoff der Luft reich beladene Platinmohr oxydierend auf die Lösung wirkt, oder daß unter gewöhnlichen Verhältnissen langsam verlaufende Reaktionen durch das Platinmohr katalytisch beschleunigt werden. Das Platinmohr wurde deshalb von den Elektroden entfernt, und es ergab sich, daß der Widerstand der Zelle während einiger Zeit konstant blieb. Weil es nun die Praxis am meisten interessiert, wie sich die Lösung zwischen Kadmiumelektroden verhält, so wurde ein Widerstandsgefäß mit Kadmiumblechen konstruiert. Auch bei diesem Gefäße wurde dunkles Glas verwendet, um vor einer Zersetzung der Lösung durch das Licht sicher zu sein. Es gelang auch, den Widerstand der konz. Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol in diesem Widerstandsgefäße einige Stunden konstant zu erhalten. Im Verlaufe von $3^1/_2$ Tagen jedoch zeigte sich auch hier eine Widerstandsabnahme. Es wurden nunmehr verschiedene Konzentrationen von Jodkadmium in Amylalkohol hergestellt, und dann wurde versucht, das spezifische Leitvermögen dieser Lösungen und die Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln. Da jedoch die Widerstandsabnahme nach der Erwärmung jedesmal sehr groß und deshalb an eine Ermittelung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit nicht zu denken war, so wurden die Versuche an dem Hittorfschen Widerstand abgebrochen.

Die untersuchten Lösungen.

Der Amylalkohol und das Kadmiumjodid wurden in größtmöglichster Reinheit aus der chemischen Fabrik von Merck in Darmstadt bezogen. Herr Schwedes, damals Assistent am hiesigen Pharmazeutischen Institut, hatte die Güte, sie auf ihre Reinheit hin einer genauen Prüfung zu unterziehen. Zum Teil unterwarf sie der Verfasser selbst einer Untersuchung. Es ergaben sich nach allen Richtungen hin befriedigende Resultate.

Der Amylalkohol besaß das spezifische Gewicht 0,818 und siedete bei 128—131° C. Das Jodkadmium war sublimiertes Salz, es wurde vor der Verwendung im Exsikkator getrocknet.

Die konz. Lösung des Jodkadmiums in Amylalkohol wurde durch längeres Schütteln in einer Schüttelmaschine hergestellt. Außer einigen ungelösten Jodkadmiumblättchen hatte sich am Boden eine geringe Menge eines feinen weißen Niederschlages abgesetzt. Die Lösung wurde filtriert, und das spezifische Gewicht der konz. Lösung ergab sich mittels eines Pyknometers zu 0,9284 bei der Temperatur 18° C. Der Gehalt an Jodkadmium wurde ermittelt, indem man aus 10 ccm Lösung das Lösungsmittel auf dem Wasserbad verdampfte und den Rückstand wog. Es ergab sich zweimal derselbe Wert 1,33 g, das heißt, in 100 g Lösung waren 14,32 g Kadmiumjodid gelöst. Um zu anderen Konzentrationen zu gelangen, wurde die konz. Lösung mittels einer genauen Bürette mit Amylalkohol verdünnt, und zwar wurden gemischt:

7 Teile konz. Lösung mit 3 Teilen Amylalkohol.
5 » » » » 5 » » »
3 » » » » 7 » » »

Verschiedene andere Mischungen wurden hergestellt, jedoch wurden sie von einer eingehenden Untersuchung ausgeschlossen.

Um die Einwirkung des Lichtes fernzuhalten, wurden

zur Aufbewahrung der Lösungen braune Flaschen verwendet. Die konz. Lösung hatte 2 Jahre gestanden. In dieser Zeit hatte sich der anfänglich vorhandene Bodensatz vermehrt, auch hatten sich kleine Kristalle an der Flaschenwand abgesetzt. Sonst waren keine Veränderungen aufgetreten. Dagegen zeigte eine zweite auf dieselbe Weise hergestellte konz. Lösung des Jodkadmiums in Amylalkohol, die in einer hellgrünen Flasche aufbewahrt worden war, eine starke Braunfärbung und einen dicken Bodensatz eines weißen Niederschlages. Das verschiedene Verhalten beider Lösungen läßt sich vielleicht mit der verschiedenen Einwirkung des Lichtes durch die verschieden gefärbten Flaschengläser erklären.

Die Methode der Widerstandsmessung.

Die Widerstandsmessung wurde, wie oben erwähnt, nach der Methode von Friedrich Kohlrausch mittels Brücke, Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Den Wechselstrom lieferte ein kleines Induktorium, dessen Primärkreis von 2 Akkumulatoren gespeist wurde. Die Unterbrechungszahl konnte mit Hilfe eines Schiebewiderstandes im Primärkreis geändert werden. Das Induktorium war in einiger Entfernung von dem Telephon aufgestellt, um unmittelbare Fernwirkung magnetischer oder induzierender Natur auszuschließen. Das Geräusch des Unterbrechers war dadurch unhörbar, daß das Induktorium sich in einem mit Watte gepolsterten Kästchen befand. Der Ton war stets sehr gleichmäßig, und es gelang unschwer auf das Tonminimum einzustellen.

Als Brücke gelangte der gestreckte Brückendraht zur Verwendung. Er bestand aus Platiniridium und hatte einen Widerstand von ca. 12,6 Ohm. Die Länge der Brücke war in tausend Teile eingeteilt; mittels eines Präzisionsrheostaten wurde die Skala von Zeit zu Zeit kalibriert.

Ein Präzisionswiderstandskasten von 0,1—100000 Ohm diente als Vergleichswiderstand. Durch geeignete Stöpselung wurde die Einstellung der Brücke möglichst nahe an der Mitte gehalten, da ja dann die Genauigkeit der Messung am größten ist. Nach einiger Übung konnte man leicht das Minimum bis auf ein viertel Teilstrich genau erkennen.

Die verwendeten Widerstandsgefäße sind im nächsten Kapitel eingehend beschrieben.

Das Einstellen der Temperatur geschah mit Hilfe eines Ostwaldschen Thermostaten, der von der Firma Fritz Köhler, Leipzig bezogen war. Als Thermometer wurde ein solches aus »Normalglas« benutzt. Die Skala des Thermometers war in ein zehntel Grad eingeteilt, sodaß, da 1 Grad die Länge von etwa 0,45 cm hatte, es leicht war, die Temperatur bis auf $^1/_{50}$tel Grad genau abzulesen. Der durch Filz gut gegen Wärmeabgabe geschützte Blechbehälter des Thermostaten faßte ungefähr 15 Liter; es konnte auch, ohne den Toluolregulator zu benutzen, die Temperatur hinreichend lange durch zweckmäßiges Erwärmen konstant erhalten werden. Für eine gleichmäßige Verteilung der Wärme in dem Wasserbade des Thermostaten sorgte das mittels heißer Luft betriebene Rührwerk.

Die Schwierigkeiten der Messung mit der Kohlrauschschen Methode bestehen hauptsächlich in der Umgehung der Polarisation und der elektrostatischen Kapazität. Diese beiden Mißstände geben sich äußerlich durch eine Verwaschung des Tonminimums von selbst kund. Die Polarisation störte, da die Widerstände ziemlich groß waren, die Messungen wenig. Bei den Messungen mit platinierten Platinelektroden war das Tonminimum direkt einwandfrei. Was die elektrostatischen Erscheinungen anbelangt, so konnten diese mittels eines Stöpselkondensators unschädlich gemacht werden, indem man diesen mit Hilfe eines Umschalters entweder dem Wider-

standsgefäße oder dem Rheostaten parallel schaltete, je nachdem die elektrostatischen Aufladungen in den Widerstandsrollen des Rheostaten oder der Flüssigkeitszelle stärker auftraten. Die Aufladungen in dem zu messenden Widerstande waren jedoch stets größer als in dem Rheostaten. Eventuelle Aufladungen an den Glaswänden des Widerstandsgefäßes, die im Wasserbade unter Umständen störend wirken können, wurden dadurch vermieden, daß das Widerstandsgefäß zunächst in einem mit Petroleum gefüllten Becher stand, und so die unmittelbare Berührung seiner Glaswände mit dem Wasser vermieden wurde. Es sei noch bemerkt, daß das Thermometer sich in dem Petroleumbade befand.

Die Widerstandsgefäße.

Das zunächst verwendete Widerstandsgefäß mit Platinelektroden ist von Arrhenius angegeben worden. Fig. 1 zeigt seine Konstruktion. Es hat im Gegensatz zu andern Widerstandsgefäßen herausnehmbare Elektroden, wodurch eine gründliche Reinigungsmöglichkeit des Gefäßes und der Elektroden gegeben ist. Bei Widerstandsgefäßen, bei denen die Elektroden nicht fest mit dem Deckel verbunden sind, muß darauf gesehen werden, daß die Elektroden in dem Gefäß immer wieder dieselbe Lage erhalten. Dies wird mit Hilfe der Köhlerschen Sicherung erreicht. Der Hartgummideckel besitzt eine Nut, die genau auf den Rand des Gefäßes paßt. Sie ist jedoch an einer Stelle voll geblieben. Die dadurch entstehende Nase legt sich in eine dazu passende Nut, die in den Gefäßrand eingeschliffen ist. Das zylindrische Glasgefäß hatte eine Höhe von ca. 10 cm und einen inneren Durchmesser von ca. 2,6 cm. Das zuerst verwendete hell durchsichtige

Fig. 1.

Gefäß bestand aus gutem Jenenser Glas, das später benutzte war aus dunklem »Fiolaxglas« hergestellt, um Meßfehler durch Glasauflösung möglichst zu vermeiden. Die Elektroden paßten genau in das Gefäß hinein und waren in einem Abstand von ca. 0,2 cm von einander angebracht. So gelang es, die zu messenden Widerstände auf einer Größe zu erhalten, bei der genaue Messungen möglich sind, was zwischen 50—2000 Ohm der Fall ist. Die Zuleitung zu den Elektroden geschah durch zwei mit Quecksilber gefüllte Glasröhren, die in dem Hartgummideckel fest eingekittet waren. Zwei an die Platinelektroden angeschweißte Platinstifte vermittelten den Kontakt zwischen Quecksilber und Elektrode. Bei einigen Probeversuchen war, um geringere Widerstände zu erhalten, noch eine dritte Elektrode angebracht. Wurden die beiden äußeren Bleche zu einer Elektrode verbunden, so sank der Widerstand der Zelle auf ungefähr die Hälfte; definitive Messungen wurden mit dieser Anordnung jedoch nicht ausgeführt. Die Elektroden wurden nach der Methode von Lummer und Kurlbaum mit einem gleichmäßigen Überzug von Platinmohr überzogen. Weil mit diesem Gefäße nur qualitative Messungen ausgeführt wurden, unterblieb die Messung seiner Widerstandskapazität.

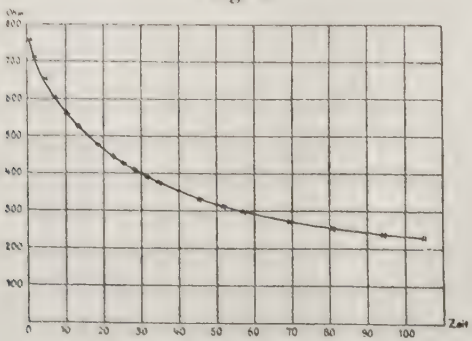
Das zweite Widerstandsgefäß mit Kadmiumelektroden war im wesentlichen ähnlich konstruiert wie das eben beschriebene. Das Glasgefäß bestand auch aus dunklem »Fiolaxglas«. Es hatte eine Höhe von ca. 12 cm und einen inneren Durchmesser von 4,3 cm. Die Elektroden waren genau in das Gefäß eingepaßt und hatten einen Abstand von ca. 0,4 cm. Es war nötig, um Verschiebungen zu vermeiden, jede Elektrode mit drei Glasröhren in dem Hartgummideckel zu befestigen, und zwar geschah dies mittels starker Platinstifte, die in die Glasröhren eingeschmolzen waren; durch Einschrauben der Platinstifte in die Kadmiumbleche wurde eine vollkommene Stabilität derselben erreicht. Um die Zuleitung des Stromes

zu den Elektroden zu ermöglichen, wurde eine der drei Glasröhren jeder Elektrode mit Quecksilber gefüllt. Auch an diesem Widerstandsgefäße war die Köhlersche Sicherung angebracht. Da es auf eine genaue Bestimmung der Widerstandskapazität nicht ankam und die Kadmiumelektroden dicht an dem Glasgefäß anlagen, sodaß die Stromlinien fast alle zwischen den Elektroden verlaufen mußten, so konnte die Widerstandskapazität durch Ausmessen bestimmt werden. Sie berechnet sich aus den obigen Angaben zu 0,02754. Es sei noch bemerkt, daß die Widerstandsgefäße immer bis zu derselben Höhe gefüllt wurden, um eine Unabhängigkeit der Widerstandskapazität von der Höhe der Flüssigkeitssäule zu gewährleisten.

Die Beobachtungen.

Das in Fig. 1 dargestellte Widerstandsgefäß mit platinierten Elektroden wurde, nachdem das Gefäß und die Elektroden mittels Salzsäure, Alkohol und destilliertem Wasser gehörig gereinigt und im Trockenschrank getrocknet waren, mit der konz. Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol gefüllt und bei der Temperatur 20,9° der Widerstand der Zelle in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. In Fig. 2 und Tabelle 1 wird diese Abhängigkeit veranschaulicht.

Fig. 2.



Graphische Darstellung von Tabelle 1.

Tabelle 1.

Widerstand einer konz. Lösung von Jodkadmium in Amylalkohol zwischen platinierten Platinelektroden in Abhängigkeit von der Zeit bei der Temperatur 20,9° Celsius.

Stunden	Ohm	Stunden	Ohm
0	ca. 760	31,32	ca. 389
2	710	34,22	377
4,5	657	45,37	330
7	603	51,57	310
10,3	560	57,00	296
13,2	530	69,73	274
18,92	473	80,80	253
22,25	447	94,10	240
25,25	430	105,00	225
28,25	410		

In Figur 2 ist der Widerstand der Zelle als Ordinate und die Zeit als Abscisse aufgetragen. Die beobachteten Punkte liegen ziemlich genau auf einer logarithmischen Kurve.

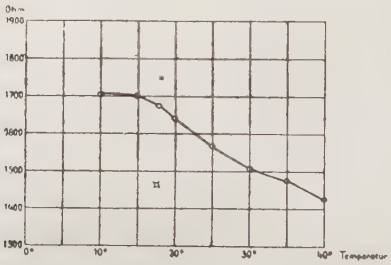
Nach diesen Beobachtungen wurden die Elektroden aus dem Widerstandsgefäße herausgenommen, kräftig gereinigt und dann, nachdem das Widerstandsgefäß mit neuer Lösung gefüllt war, der Widerstand der Zelle zu 574 Ohm bei ungefähr derselben Temperatur ermittelt. Der spezifische Widerstand der Lösung in der Aufbewahrungsflasche hatte sich demnach während der Dauer der Beobachtungen auch beträchtlich geändert.

Nunmehr wurde die konz. Lösung in dem zweiten Widerstandsgefäß zwischen Kadmiumelektroden untersucht. Zu Beginn der Versuche hatte die Zelle bei der Temperatur 18° den Widerstand 922 Ohm. Im Verlaufe von $3^1/_2$ Tagen nahm der Widerstand den Wert 644 Ohm an. Stand die Lösung längere Zeit in dem Widerstandsgefäß, so wurde es unmöglich zu beobachten, da das Tonminimum fast unkenntlich war. Bei genauerem Zusehen konnte man dann auf den Kadmium-

blechen einen schleimigen Überzug bemerken. Nachdem man diesen mit Salzsäure entfernt hatte, wurde das Tonminimum wieder gut erkenntlich.

Bei mehreren Versuchen an verschieden konzentrierten Lösungen zeigte sich, daß die Widerstandsabnahme durch Erwärmen beschleunigt wurde. Drei solche Versuche werden in den Tabellen 2, 3 und 4 und den Figuren 3, 4 und 5 dargestellt. In den Kurven ist als Ordinate der Widerstand, als Abscisse die Temperatur aufgetragen.

Fig. 3.



Darstellung von Tabelle 2.

Tabelle 2.

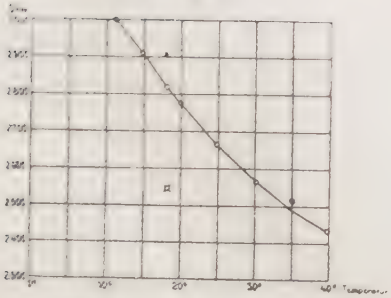
7 Teile konz. Lösung, 3 Teile Amylalkohol.

Temperatur	Ohm	Temperatur	Ohm
18°	1750	19,95°	1642
40°	1427	17,9°	1675
34,95°	1467	14,9°	1701
30°	1507	10,05°	1709
25°	1567	18°	1463

Die Lösung wurde geschüttelt und beobachtet:

		18,1°	1366

Fig. 4.



Darstellung von Tabelle 3.

Tabelle 3.

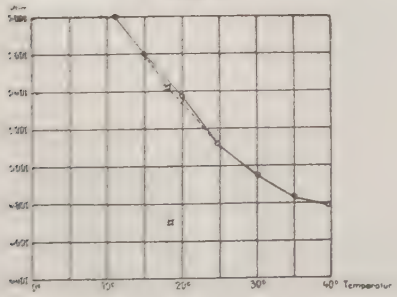
5 Teile konz. Lösung, 5 Teile Amylalkohol.

Temperatur	Ohm	Temperatur	Ohm
18°	2903	17,88°	2801
39,8°	2433	18°	2819
35,02°	2513	14,8°	2905
30,15°	2564	11,12°	2995
24,9°	2666	18,23°	2542
19,9°	2773	17,95°	2474

Die Lösung wurde geschüttelt und beobachtet:

17,95°	2489

Fig. 5.



Darstellung von Tabelle 4.

Tabelle 4.

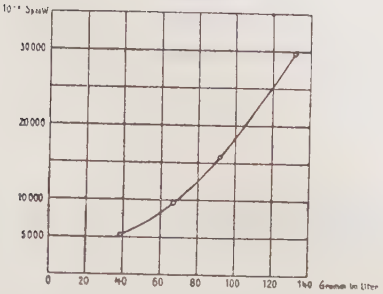
3 Teile konz. Lösung, 7 Teile Amylalkohol.

Temperatur	Ohm	Temperatur	Ohm
18,15°	5410	20°	5370
39,7°	4787	18,10°	5410
35,18°	4830	14,93°	5599
30,10°	4950	11,1°	5800
24,92°	5120	18,5°	4700
Es wurde auf 60° erhitzt und beobachtet:			
		18,05°	3850

Zunächst wurde der Widerstand der Zelle immer bei der Temperatur 18° gemessen, dann einige Grade über 40° erwärmt und das Gefäß sich selbst überlassen. Während der jetzt eintretenden Abkühlung, die zuweilen durch kaltes Wasser und Eis beschleunigt wurde, fanden bei den Temperaturen von ca. 40°, 35°, 30°, 25°, 20°, 18°, 15° und 10° Beobachtungen des Widerstandes statt. Zum Schluß wurde nochmals auf 18° erwärmt und nunmehr bei dieser Temperatur zum dritten Male beobachtet. Die in Tabelle 2 und 3 behandelten Lösungen wurden nach dieser letzten Beobachtung geschüttelt und ihre Widerstände hiernach wiederum bei 18° festgestellt. Bei der in Tabelle 4 beobachteten Lösung wurde statt zu schütteln auf 60° erwärmt und nach der Abkühlung bei 18° der Widerstand der Zelle bestimmt. Die Dauer der Versuchsreihen beliefen sich auf 18, 21 und 23 Stunden.

In Tabelle 5 und Figur 6 wird noch die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes einiger Lösungen bei 18° von der Menge des aufgelösten Jodkadmiums veranschaulicht; dabei sind die direkt nach dem Einfüllen der Lösung in das Widerstandsgefäß gewonnenen Resultate in Rechnung gesetzt.

Fig. 6.



Darstellung von Tabelle 5.

Tabelle 5.

Gramm im Liter Lösung.	Spez. Leitvermögen bei 18°.
133	$29870 \cdot 10^{-9}$
92,1	$15740 \cdot 10^{-9}$
66,5	$9488 \cdot 10^{-9}$
39,9	$5091 \cdot 10^{-9}$

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die Widerstände aller Lösungen bei 18° nicht konstant sind, sondern mit der Zeit stets abnehmen. Es muß aus diesem Umstand geschlossen werden, daß die Ionisationsverhältnisse in den Lösungen durch chemische Reaktionen geändert werden. Die Abnahme ist bei Verwendung von platinierten Platinelektroden am größten, was vielleicht auf eine katalytische Beschleunigung der Reaktion durch das Platinmohr zurückzuführen ist. Zwischen Kadmiumelektroden verläuft die Widerstandsabnahme bedeutend langsamer, sie wird jedoch durch Erwärmen der Lösungen beschleunigt. Bei der Lösung Tabelle 4, die am wenigsten Jodkadmium enthält, ist der Widerstand während des ersten Teiles der Versuchsreihe konstant geblieben, jedoch trat die Widerstandsabnahme im weiteren Verlaufe deutlich hervor. Die Unregelmäßigkeiten nach dem Schütteln lassen sich schwer erklären.

Aus diesen Versuchen muß geschlossen werden, daß der Hittorfsche Widerstand zu genaueren Messungen nicht verwendbar ist, ein Resultat, das in der Praxis sich oft bestätigt hat.

B. Versuche an Salzlösungen in Bezug auf ihre Verwendbarkeit zu Flüssigkeitswiderständen.

Allgemeines.

Ein Haupterfordernis für einen Flüssigkeitswiderstand ist, daß beim Durchgang des Stromes keine Polarisationsspannung an seinen Klemmen auftritt. Deshalb scheint das Prinzip des Hittorfschen Widerstandes, unpolarisierbare Elektroden zu verwenden, auf den ersten Blick am geeignetsten, das Problem der Flüssigkeitswiderstände zu lösen. Die brauchbarsten Flüssigkeiten wären also Salzlösungen; als Elektrodenmaterial würde das Metall des betreffenden Salzes benutzt. Es ist z. B. bei einer wäßrigen konz. Lösung von Zinksulfat bei Verwendung von amalgamierten Zinkelektroden beim Durchgang des Stromes keine merkliche Polarisation nachzuweisen. Diese Lösung kann jedoch — wie überhaupt alle wäßrigen Lösungen — für Widerstände von der Größenordnung des Hittorfschen Widerstandes nicht in Frage kommen, weil sie wegen der hohen Dissoziationskraft des Wassers zu gut leitet. Bei weitem nicht so gute Lösungsmittel als Wasser sind die organischen Flüssigkeiten, davon sind immerhin noch recht gute die Alkohole; und zwar nimmt ihre Lösungsfähigkeit in der Reihenfolge ihrer Molekulargewichte ab, das heißt Methylalkohol löst am besten, immer schlechtere Lösungsmittel sind Äthylalkohol, Propylalkohol u.s.w. Auch die Dissoziationskraft der Alkohole nimmt in derselben Reihenfolge ab; bei Verwendung eines Alkohols von hohem Mole-

kulargewicht wird man also sicher hohe Widerstände erzielen können.

Es besteht nun die Frage, ob derartige Lösungen chemisch konstant sind, und zwar nicht nur beim bloßen Stehen sondern auch bei der Erwärmung, da ja beim Stromdurchgang der Leiter sich unter Umständen stark erwärmen kann. Bei der Lösung von Kadmiumjodid in Amylalkohol wird, wie eben gezeigt wurde, die chemische Konstanz bei weitem nicht erreicht. Ferner ist es ebenso wichtig, daß die Lösung beim Durchgang des Stromes sich nicht ändert, d. h. daß beim Vorgang der Stromleitung keine Nebenreaktionen an den Elektroden oder in der Flüssigkeit selbst auftreten. Diese Gefahr ist, wie bei dem Nachweis des Faradayschen Gesetzes in organischen Flüssigkeiten beobachtet wurde, bei den Metallen, die in mehreren Wertigkeiten vorkommen, am größten. Es haben sich aber auch bei der Verwendung von Silbernitrat, womit die Versuche am besten gelangen, Nebenreaktionen eingestellt, obwohl doch das Metall dieses Salzes nur als einwertig bekannt ist. Silbernitratlösungen eignen sich jedoch von vorn herein für Flüssigkeitswiderstände schlecht, weil sie sehr lichtempfindlich sind.

Im folgenden sind einige Versuche beschrieben, die mit Kadmium und Zinksalzen in organischen Lösungsmitteln angestellt wurden. Es wurden gerade Salze von Kadmium und Zink gewählt, weil diese Metalle leicht zugänglich sind und im Gegensatz zu fast allen anderen in Frage kommenden nur in einer Wertigkeit sich finden. Gegenüber dem Kadmium hat das Zink den Vorteil größerer Beständigkeit, auch erscheint im Hinblick auf das Verhalten der oben erwähnten konz. Lösung von Zinksulfat bei Zinksalzen die Erreichung einer vollständigen Polarisationsfreiheit nicht ausgeschlossen.

Die Beobachtungen.

Zunächst wurden zwei mit Kadmiumjodid gesättigte Lösungen untersucht; das eine Mal war absoluter Äthylalkohol*), das andere Mal Propylalkohol als Lösungsmittel benutzt. Die Lösungen zeigten ebenso wie die Lösung in Amylalkohol eine weiße Trübung, die sich am Boden niedersetzte. Der Widerstand der Lösungen wurde mit der oben beschriebenen Methode in dem Widerstandsgefäß Fig. 1 in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Die Platinelektroden waren wieder platiniert, um auch diesmal eventuell eintretende Reaktionen durch das Platinmohr katalytisch zu beschleunigen. Der Abstand der Elektroden wurde immer so gewählt, daß das Ablesen des Tonminimums gut erfolgen konnte. In den Tabellen 6 und 7 sind die Resultate der Beobachtungen niedergelegt. In Tabelle 8 wird noch ein Versuch wiedergegeben, bei dem die Lösung des Jodkadmiums in Äthylalkohol mit Toluol versetzt wurde, um ihren relativ geringen Widerstand zu erhöhen.

Tabelle 6.

Widerstand von Kadmiumjodid in Äthylalkohol.
Temperatur 18° Celsius.

Stunden	Ohm	Stunden	Ohm
0	52	6,66	50,8
0,5	52	23,25	48,6
1	51,8	46,25	46,5
2,25	51,6		

*) Die verwendeten Chemikalien wurden in größter Reine aus den Fabriken von Merck und von Kahlbaum bezogen. Die Salze wurden vor ihrer Verwendung im Exsikkator getrocknet. Das destillierte Wasser war den Vorräten des Instituts entnommen und durch Ausfrieren gereinigt worden.

Tabelle 7.

Widerstand von Kadmiumjodid in Propylalkohol.

Temperatur 18° Celsius.

Stunden	Ohm	Stunden	Ohm
0	277	6,83	248
1	271	10,5	245
2,5	259	25,5	222
4,42	252	48,0	197

Tabelle 8.

Widerstand von Kadmiumjodid in Äthylalkohol mit Zusatz von Toluol.

Temperatur 18° Celsius.

0	190,6	6,16	165
0,5	188	8,00	163,7
2	182,8	23,66	156,4
4	167,7	47,66	146,4

Wie die Tabellen zeigen, tritt auch hier eine Widerstandsabnahme mit der Zeit ein, deren Grund wohl auch in chemischen Reaktionen des Lösungsmittels mit dem gelösten Salz zu suchen ist. Eine oxydierende Wirkung des Platinmohrs scheint ausgeschlossen zu sein, da die Flüssigkeitsmenge im Verhältnis zu der Menge des verwendeten Platinmohrs groß war.

Was die Versuche mit Zinksalzen anbetrifft, so konnte auch hier die Erscheinung der Widerstandsabnahme mit der Zeit beobachtet werden. Es wurden zu den Versuchen hauptsächlich Zinkchlorid und Zinkacetat, das gegenüber fast allen anderen Zinksalzen den Vorteil hat, nicht hygroskopisch zu sein, und deshalb besonders geeignet erschien, verwendet. Es wurde jedoch keine Lösung gefunden, die in einem Flüssigkeitswiderstand hätte Verwendung finden können. Häufig traten schon direkt beim bloßen Stehen Niederschläge ein, oder, wenn dies nicht der Fall war, zersetzten sich die Lösungen beim Durchgang von Gleichstrom.

Bei den letzten Versuchen wurde Zinksulfat als Salz gewählt, weil es sich in wäßrigem Äthylalkohol wenig löst, dagegen in absolutem Alkohol unlöslich ist. Es wurde angenommen, daß das Salz wegen seiner geringen Löslichkeit in Alkohol keine Verbindungen mit dem Lösungsmittel eingehen würde. Um nicht zu viel Salz zu lösen, was ein zu starkes Leitvermögen bedingt hätte, wurde 75 %iger und 90 %iger Äthylalkohol zur Lösung verwendet. Beide Lösungen waren auch diesmal mit Zinksulfat gesättigt. Auch diese Lösungen waren nicht brauchbar, es zeigte sich nämlich, daß bei dem Durchgang von Gleichstrom die Kathode sich mit einer weißen Haut überzog, die beim Schütteln zerbröckelte. Die Lösung hatte sich also zersetzt. Dieser Versuch war in dem zweiten Widerstandsgefäß vorgenommen worden, nur waren die Kadmiumbleche durch amalgamierte Zinkelektroden ersetzt.

Trotz dieser Fehlversuche muß die Möglichkeit zugegeben werden, daß das Problem der Flüssigkeitswiderstände bei glücklicherer Wahl von Salz und Lösungsmittel sich auf dem Prinzip der unpolarisierbaren Elektroden unter Verwendung von Salzen in organischen Flüssigkeiten lösen läßt.

Zweiter Teil.

Versuche an organischen Flüssigkeiten ohne Lösung von Salzen.

Allgemeines über den Campbellschen Widerstand.

Die bisher betrachteten Flüssigkeiten leiten den elektrischen Strom noch verhältnismäßig gut. Man kann mit ihnen durch geeignete Wahl des Widerstandsgefäßes noch bis zu Widerständen von 100 Ohm heruntergelangen. Flüssigkeiten von viel geringerem Leitvermögen verwendet Norman Campbell in seinen Widerständen, und zwar sind dies, wie schon eingangs erwähnt wurde, Mischungen von Xylol und absolutem Äthylalkohol. Über diese Mischungen und ihre praktische Verwendbarkeit sind von Campbell drei Abhandlungen veröffentlicht worden. In den beiden ersten, die wenig umfangreich sind, werden kurze Mitteilungen über die Anordnung der Widerstände gemacht und die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer Mischung von 1 Teil Äthylalkohol und 10 Teilen Xylol, die sich als besonders geeignet erwiesen hatte, durch die Gleichung

$$R_t = R_{20}\ (1 + 0{,}014\ (t - 20))$$

zwischen 15° und 30° dargestellt. In der dritten Abhandlung werden die Mischungen nach verschiedenen Richtungen hin charakterisiert. Campbell findet, daß der spezifische Widerstand der Mischungen mit zunehmendem Xylolgehalt zunimmt und daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei den Mischungen mit höherem Xylolgehalt negativ, mit niederem Xylolgehalt dagegen positiv ist. Es wurden daraufhin Versuche unternommen, eine Mischung ausfindig zu machen, deren Widerstand unabhängig von der Temperatur ist. Die Ver-

suche scheiterten jedoch an der Nichtreproduzierbarkeit der Widerstände. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Widerstände sehr von der Vorbehandlung und der Art des verwendeten Äthylalkohols abhängen. Auch zeigte sich, daß der Widerstand der Mischungen nach dem Einbringen in das Widerstandsgefäß nicht sofort konstant war, sondern im Verlaufe von 3 bis 4 Tagen ab- oder zunahm. Es wird deshalb empfohlen, die Größenordnung der Widerstände nach einer Tabelle, die Campbell selbst aufstellt, festzustellen und vor jeder Messung den Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient zu bestimmen.

Über den Mechanismus der Stromleitung werden keine bestimmten Angaben gemacht. Der negative Koeffizient der Leitfähigkeit und die Polarisationsfreiheit scheinen, wie Campbell meint, auf metallische Leitung zu deuten; jedoch wird die Möglichkeit zugegeben, daß die Polarisationsfreiheit durch den Umstand bedingt ist, daß die kleinen Ströme, die durch einen so hohen Widerstand fließen, zu wenig Zersetzungsprodukte an die Elektroden schaffen, um die Polarisation hervorrufen zu können.

Der Gang der Untersuchungen.

In seiner zweiten Arbeit bezeichnet Campbell die Mischung von 10 Teilen Xylol mit 1 Teil Äthylalkohol als die für die Verwendung zu Flüssigkeitswiderständen geeignetste, weil sie sich beim Durchgang des Stromes konstant erwies. Es ist zunächst wesentlich zu erfahren, wie sich die Konstanz mit dem Mischungsverhältnis von Xylol und Alkohol ändert. Deshalb wurden bei 10 verschiedenen Mischungen mittels eines Galvanometers bei konstant erhaltener Spannung die Werte des Stromes zu verschiedenen Zeiten beobachtet. Eine genaue Messung der Leitfähigkeit aus den Werten von

Strom und Spannung konnte natürlich nur in dem Falle der Stromkonstanz erfolgen; die anderen Mischungen in Bezug auf ihre Leitfähigkeit mit der Kohlrauschschen Wechselstrommethode zu untersuchen, mißlang, da diese nur für Widerstände von viel geringerer Größenordnung wie die in den Widerstandsgefäßen sich ergebenden zu verwenden ist. Bei den Versuchen zeigte sich der Strom und also auch der Widerstand der von Campbell empfohlenen Mischung wirklich konstant; auch der Widerstand der Mischung von 9 Teilen Xylol und 1 Teil Äthylalkohol konnte als konstant bezeichnet werden. Bei allen anderen Mischungen traten Stromschwankungen auf. Um eine eventuelle Abhängigkeit des Campbellschen Widerstandes von der Belastung aufzudecken, wurde eine Charakteristik aufgenommen.

Um nun zu sehen, ob es auch möglich ist, Mischungen anderer schlecht leitender organischer Flüssigkeiten mit organischen Nichtleitern zu finden, die die Äthylalkohol-Xylolmischung ersetzen könnten, wurden alsdann mehrere verschiedene Mischungen von Propylalkohol und Toluol und Nitrobenzol und Benzol hergestellt. Die Wahl der genannten Flüssigkeiten ist ziemlich willkürlich. Propylalkohol hat ebenso wie Nitrobenzol gegenüber dem Äthylalkohol den Vorteil, weniger hygroskopisch zu sein. Durch die Benutzung der Kohlenwasserstoffe Toluol und Benzol, die im Gegensatz zu Xylol nicht in mehreren Isomeren vorkommen, sollten Reaktionen vermieden werden. Bei den Propylalkohol-Toluolmischungen konnte nun auch eine Mischung festgelegt werden, bei der keine Widerstandänderung beim Durchgang des Stromes auftrat. Auch von den Nitrobenzol-Benzol-Mischungen zeigte sich eine Mischung konstant, jedoch waren bei ihr noch kleinere Widerstandsschwankungen zu bemerken.

Es war merkwürdig, daß die Konstanz des Stromes stets dann eintrat, wenn der Widerstand der Flüssigkeit in dem

Widerstandsgefäß die Größenordnung von ca. $3 \cdot 10^8$ Ohm erreicht hatte. Es lag nahe, die Annahme zu machen, daß die Konstanz nur durch die Kleinheit der Ströme, die durch die hohen Widerstände flossen, bedingt ist. Während bei den vorigen Versuchen der Widerstand von Äthylalkohol, Propylalkohol und Nitrobenzol durch Zusatz von Kohlenwasserstoffen groß gemacht worden war, wurde nunmehr die oben genannte Größenordnung des Widerstandes von reinem Propylalkohol durch die besondere Bauart des Widerstandsgefäßes erreicht. Tatsächlich hörten die fortwährenden Schwankungen des Stromes, wie sie bei reinem Propylalkohol zuerst beobachtet wurden, auf, jedoch zeigte sich eine andere Widerstandsänderung, deren Ursprung die Verwendung einer dünnen Kapillare beim Bau des Widerstandsgefäßes zu sein schien. Zur Umgehung der Kapillare wurde deshalb statt des Propylalkohols der schwerer leitende Amylalkohol genommen, sodaß nunmehr zur Erreichung des hohen Widerstandes statt der Kapillare eine dickere Glasröhre genommen werden konnte. Es trat nun bei diesen Versuchen wirklich die erwartete Konstanz des Widerstandes ein.

Was den Vorgang der Stromleitung anbetrifft, so ist von vornherein anzunehmen, daß diese durch Ionen besorgt wird, denn alle Alkohole und auch Nitrobenzol zersetzen sich beim Durchgang des Stromes, leiten also elektrolytisch. Das Auftreten der Polarisationsspannung ist nun ein Mittel, um dies zu zeigen. Deshalb wurde am Schluß eines jeden Konstanzversuches stets auch eine Messung der Polarisation vorgenommen. Sie konnte wegen der schwankenden Werte der Widerstände stets nur qualitativ festgestellt werden.

Die Erfahrung Campbells, daß seine Widerstände polarisationsfrei sind, steht nun keinesfalls mit diesem Resultate in Widerspruch. Die Polarisationsfreiheit kann nach dem Vorhergehenden nur dadurch hervorgerufen werden, daß

die geringen Ströme, die durch diese hohen Widerstände fließen, zu wenig Zersetzungsprodukte an die Elektroden schaffen, um eine Polarisationsspannung zu verursachen, auch ist es überdies möglich, daß die geringen bei der Elektrolyse gebildeten Stoffmengen von der Flüssigkeit sofort gelöst werden. Um zu zeigen, daß ein Flüssigkeitswiderstand, der unter gewöhnlichen Umständen Polarisation zeigt, auch polarisationsfrei erscheinen kann, wurde bei einer Mischung von Toluol und Propylalkohol, nachdem ein Strom bei einer Spannung von 160 Volt hindurchgeschickt war, ein Polarisationsstrom einwandfrei nachgewiesen. Sodann wurde versucht, die Polarisation aus der Zersetzungsspannungskurve zu bestimmen, indem man an denselben Widerstand Spannungen von 0,2 bis 2 Volt anlegte und den Strom beobachtete. Bei den angelegten geringen Spannungen war mit dieser Methode die Polarisation nicht nachzuweisen*), der Widerstand gehorchte dem Ohmschen Gesetz, verhielt sich also wie der eines metallischen Leiters.

Es lag nun daran, die Amylalkoholwiderstände möglichst unabhängig von der Temperatur zu erhalten. Durch Zusatz von Xylol zu Äthylalkohol konnte Campbell, wie oben erwähnt, einen wenn auch nicht reproduzierbaren Widerstand finden, der unabhängig von der Temperatur war. Da auch bei den Mischungen von Propylalkohol und Toluol mit hohem Toluolgehalt der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit sich negativ erwies, so wurde analog versucht, durch Zusatz von Toluol zu Amylalkohol den positiven Koeffizienten der Leitfähigkeit des Amylalkohols zum Verschwinden zu bringen. Es gelang dies auch, jedoch änderte sich der Widerstand der Mischung innerhalb eines Tages um mehr als die Hälfte, wahrscheinlich infolge von molekularen Umlagerungen. Die

*) Vgl. Helmholtzscher Reststrom.

Versuche wurden hiermit abgeschlossen. Es wurde, da Untersuchungen über die Leitfähigkeit von verschiedenen Arten Amylalkohol nicht gemacht wurden, vorläufig für das Beste gehalten, Flüssigkeitswiderstände mit käuflich reinem Amylalkohol herzustellen. Indem man den Widerstand durch geeignete Wahl des Widerstandsgefäßes auf die oben genannte Größenordnung bringt, wird die Konstanz erreicht. Eine genaue Feststellung des Widerstandes und dessen Temperaturkoeffizient muß in jedem einzelnen Falle erfolgen.

Die untersuchten Flüssigkeiten.

Die Chemikalien wurden auch für diese Versuche in größter Reine von den chemischen Fabriken Merck und Kahlbaum bezogen. Der Amylalkohol war derselbe wie der im ersten Teil benutzte. Alle Flüssigkeiten wurden direkt verwendet, ohne vorher destilliert zu werden, da dies als zwecklos betrachtet wurde, weil beim Mischen der Flüssigkeiten doch stets neue Wassermengen aus der Luft angezogen worden wären. Das Herstellen der Mischungen geschah auf volumetrischem Wege mittels einer Bürette. Es wurden folgende Mischungen hergestellt:

Von Xylol und Äthylalkohol:

10	Volumteile	Xylol	mit	1	Volumteil	Äthylalkohol	(Campbell-
9	»	»	»	1	»	»	[sche Mischung)
8	»	»	»	2	»	»	
7	»	»	»	3	»	»	
6	»	»	»	4	»	»	
5	»	»	»	5	»	»	
4	»	»	»	6	»	»	
3	»	»	»	7	»	»	
2	»	»	»	8	»	»	
1	»	»	»	9	»	»	

Von Toluol und Propylalkohol:

8	Volumteile	Toluol	mit	2	Volumteilen	Propylalkohol
7	»	»	»	3	»	»
5	»	»	»	5	»	»
3	»	»	»	7	»	»
1	»	»	»	9	»	»

Von Benzol und Nitrobenzol:

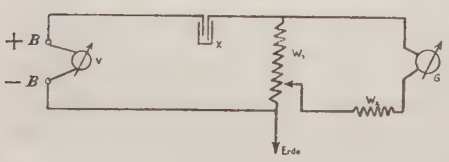
9	Volumteile	Benzol	mit	1	Volumteil	Nitrobenzol
7	»	»	»	3	»	»
5	»	»	»	5	»	»
3	»	»	»	7	»	»
1	»	»	»	9	»	»

Die Mischungen wurden nach dem Mischen stets kräftig geschüttelt und vor der Verwendung stets einen Tag stehen gelassen. Sie blieben auch während längerer Zeit stets klar. Äußerlich erkennbare Reaktionen waren also nicht eingetreten.

Die Meßmethoden.

Die Schwankungen des Stromes wurden mit der in Fig. 7 dargestellten Anordnung beobachtet. Von dem positiven Pol der Batterie $+B$ geht der Strom durch den Flüssigkeitswiderstand x zu dem Galvanometer G, dessen Meßbereich durch den parallel geschalteten Widerstand W_1 und den vorgeschalteten Widerstand W_2 verändert werden konnte, zurück zu dem negativen Pol der Batterie $-B$. Die Spannung wurde stets bei eingeschaltetem Stromkreis direkt an den Klemmen der Batterie durch das Voltmeter V gemessen. Der eine Pol des Galvanometers war geerdet, um störende Aufladungen zu beseitigen.

Fig. 7.



Als Stromquelle diente die Hochspannungsakkumula-

torenbatterie des Instituts, und zwar wurde diese stets auf 160 Volt geschaltet. Das Voltmeter V hatte einen inneren Widerstand von 30000 Ohm, seine Skala reichte bis 200 Volt und war in 100 Teile geteilt; $^1/_{10}$ Volt konnten noch einigermaßen geschätzt werden. Das verwendete Galvanometer G war ein Drehspuleninstrument von der Firma Edelmann. Der Widerstand der Drehspule war 272 Ohm groß, diesem konnte noch ein Widerstand von 700 Ohm vorgelegt werden. Die Beobachtung des Stromes geschah mittels Spiegels und Skala; bei voller Empfindlichkeit entsprach ein Millimeter Ausschlag einem Strom von $3{,}117 \cdot 10^{-9}$ Ampère. Von Zeit zu Zeit wurde die Empfindlichkeit des Galvanometers neu bestimmt. Durch geeignete Wahl der Widerstände W_1 und W_2 wurde das Galvanometer zweckmäßig gedämpft. Die Widerstände W_1 und W_2 waren Rheostaten von 0,1—10000 und von 0,1—100000 Ohm. Sie waren ebenso wie das Galvanometer der sorgfältigen Isolation halber auf Bernstein gesetzt.

Die Widerstände mit dieser Anordnung zu messen, gelang, wie oben schon erwähnt, nur in dem Falle der Stromkonstanz, und zwar berechnet sich der Widerstand nach dem Ohmschen Gesetz aus der Formel $W = \frac{E}{J}$. Für E wurde die Spannung der Batterie gesetzt; eine eventuelle Polarisationsspannung konnte gegenüber der hohen Spannung von 160 Volt umsomehr vernachlässigt werden, als man für die Berechnung stets den ersten Wert des Stromes nahm. Der Widerstand der Zuleitung bis zu den Klemmen des Widerstandsgefäßes konnte ebenso wie der innere Widerstand der Batterie gegenüber dem großen zu messenden vernachlässigt werden.

Die Beobachtung der Polarisation geschah nach folgender bekannten Methode. Mittels einer Wippe wurde zunächst die

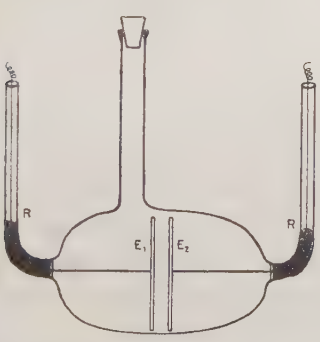
Spannung von 160 Volt an die Klemmen des Widerstandsgefäßes gelegt und so die Polarisation hervorgerufen. Durch Umlegen der Wippe wurden alsdann die Klemmen des Widerstandsgefäßes mit dem Galvanometer verbunden. Dieses wurde stark gedämpft, um bequem ablesen zu können.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß alle Teile der Meßanordnung gut durch Bernstein isoliert waren. Die Glasteile des Widerstandsgefäßes, die aus dem Wasser des Thermostaten herausragten, wurden von Zeit zu Zeit mit Alkohol und Toluol abgerieben, um eine Oberflächenleitung des Glases auszuschalten. Die Beobachtungen geschahen alle bei der Temperatur 18° Celsius.

Die Widerstandsgefäße.

Das bei diesen Versuchen zunächst verwendete Widerstandsgefäß war das auf S. 15 beschriebene, nur wurden statt der Kadmiumelektroden verplatinierte Messingelektroden eingesetzt. Diese waren vor dem Verplatinieren poliert und stark vergoldet worden. Trotz dieser Vorkehrungen trat bei der Bestimmung der Widerstandskapazität mit Essigsäure eine Blaufärbung der Flüssigkeit ein, ein Zeichen dafür, daß die Elektroden durch die Säure angegriffen wurden. Es wurde deshalb ein Widerstandsgefäß mit Platinelektroden konstruiert, das in Figur 8 dargestellt ist.

Fig. 8.



Der ovale Glaskörper des Widerstandsgefäßes faßte etwa 80 ccm. Die Elektroden E_1 und E_2 waren aus starkem

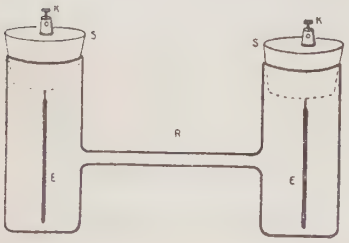
Platinblech gefertigt und hatten einen Durchmesser von 4 cm. Ihr Abstand betrug ungefähr 1 cm. Die in der Mitte der Platinbleche angeschweißten ca. 1 mm dicken Platinstäbe waren in die Röhren R eingeschmolzen; es wurde eine vollkommene Stabilität der Anordnung erreicht. Die Zuleitungen zu den Elektroden geschahen durch Quecksilber, das in die Röhren R eingefüllt war. Von einer Platinierung der Elektroden wurde diesmal abgesehen, da Campbell selbst blanke Elektroden verwendet. Der Hals des Gefäßes war nicht in der Mitte der Elektroden sondern etwas seitlich von diesen angesetzt, um eine Verbreiterung der Strombahn durch die bei der Erwärmung in dem Hals in die Höhe steigende Flüssigkeitssäule zu vermeiden. Das Gefäß wurde stets bis zu einer bestimmten Höhe des Flaschenhalses gefüllt, um die Widerstandskapazität unabhängig von der Einfüllungshöhe zu machen. Ein Glasstopfen verschloß das Gefäß fest, sodaß ein Verdunsten der Flüssigkeit möglichst vermieden wurde.

In diesem Gefäße wurden die Xyloläthylalkoholmischungen untersucht. Es zerbrach, und es wurde ein neues von ungefähr denselben Dimensionen konstruiert. Die Widerstandskapazität der Gefäße ließ sich mit den von Kohlrausch angegebenen Normalflüssigkeiten nicht bestimmen, weil diese zu geringe Widerstände ergaben, um mit der Wechselstrommethode gemessen werden zu können. Es wurde deshalb die schwerer leitende 67,50 %ige von Otten in Bezug auf ihre Leitfähigkeit genau untersuchte Essigsäure benutzt. Die Widerstandskapazität wurde aus je 5 Beobachtungen, die bei verschiedenen Temperaturen gemacht wurden, berechnet. Es ergaben sich folgende Werte: für das erste Gefäß: $5{,}388 \cdot 10^{-2}$ und für das zweite Gefäß: $6{,}636 \cdot 10^{-2}$.

Das Widerstandsgefäß, welches dazu diente, den Widerstand von Amylalkohol auf die oben genannte Größenordnung zu bringen, wird in Figur 9 veranschaulicht.

Das Glasrohr R des U-förmigen Gefäßes hatte einen inneren Durchmesser von ca. 0,6 cm. Seine Länge betrug ca. 5,5 cm. Die beiden weiteren Gefäße, die an das Rohr angesetzt sind, hatten eine Höhe von ca. 7 cm und einen inneren Durchmesser von ca. 3 cm. Die Elektroden E bestanden aus ca. 1 mm dickem Kupferblech, ihre Dimensionen waren ca. 5,2 und 2,8 cm. Sie waren in geeigneter Weise in dem Korkstopfen S befestigt und trugen an ihrem oberen Ende die Klemmschrauben K. Es war durchaus möglich, die Elektroden stabil in die Gefäße einzusetzen.

Fig. 9.



Die Elektroden dieses Gefäßes wurden deshalb so groß gewählt, um die bei der Elektrolyse entstehenden Stoffe auf eine große Fläche zu verteilen. Auf diese Weise sollten die Zersetzungsstoffe in der Flüssigkeit der großen Gefäße gelöst und damit das Entstehen einer Polarisation verhindert werden. Da der Hauptwiderstand in dem Rohr R liegt, so fallen chemische Veränderungen und die dadurch bedingten Änderungen des spezifischen Widerstandes in der breiten Strombahn der Seitengefäße bei den Messungen nicht ins Gewicht, was ohne Zweifel einen Vorteil gegenüber der Campbellschen Anordnung bildet.

Die Beobachtungen.

Vor dem Gebrauch wurde das Widerstandsgefäß Fig. 8 stets mit Alkohol und dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vorgespült. Nachdem das Widerstandsgefäß mit der zu untersuchenden Mischung beschickt war, wurde es vor

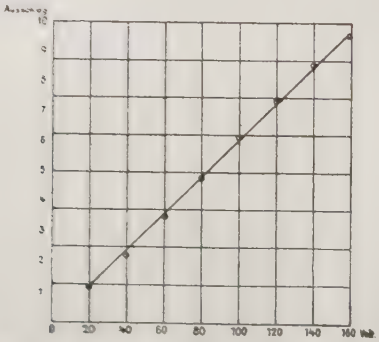
Beginn der Messung einige Zeit in dem Temperaturbad von 18° Celsius sich selbst überlassen, um die Temperatur sicher einzustellen. Zunächst kam die Campbellsche Mischung zur Untersuchung. Bei einer Spannung von 152,6 Volt wurde der Strom während 15 Minuten von Minute zu Minute beobachtet. Die Beobachtungen geschahen bei der vollen Empfindlichkeit des Galvanometers; sie sind in Tabelle 9 niedergelegt. Sodann wurde eine Charakteristik desselben Widerstandes aufgenommen, die in Figur 10 und Tabelle 10 veranschaulicht wird.

Tabelle 9.

Konstanzversuch an der Campbellschen Mischung.

Minuten	Ausschlag in mm	Minuten	Ausschlag in mm
0	119	8	117,8
1	119	9	117,8
2	118,5	10	117,5
3	118,8	11	117,0
4	118,2	12	117,8
5	117,9	13	116,5
6	118	14	116,5
7	117,8	15	116,3

Fig. 10.



Charakteristik des Campbellschen Widerstandes.

Tabelle 10.

Charakteristik des Campbellschen Widerstandes.

Volt	Ausschlag in mm	Volt	Ausschlag in mm
20	1,2	100	6,02
40	2,32	120	7,22
60	3,49	140	8,41
80	4,88	159,5	9,50

Wie die Figur zeigt, ist eine Abhängigkeit von der Belastung nicht zu konstatieren.

Nunmehr wurden die verschiedenen oben angeführten Mischungen von Xylol, Äthylalkohol, Toluol und Propylalkohol und Benzol und Nitrobenzol in Bezug auf ihre Konstanz untersucht. Die Resultate sind in den Tabellen 11—31 dargestellt.

Konstanzversuche an Xylol-Äthylalkohol-gemischen.

Tabelle 11.

1 Teil Xylol, 9 Teile Äthylalkohol.

Spannung: 165,6 Volt.

Minuten	Ausschlag in mm	Minuten	Ausschlag in mm
0	145	35	165
5	149	40	158
10	132	45	168
15	158	50	155
20	167	55	122
25	169	60	126
30	166		

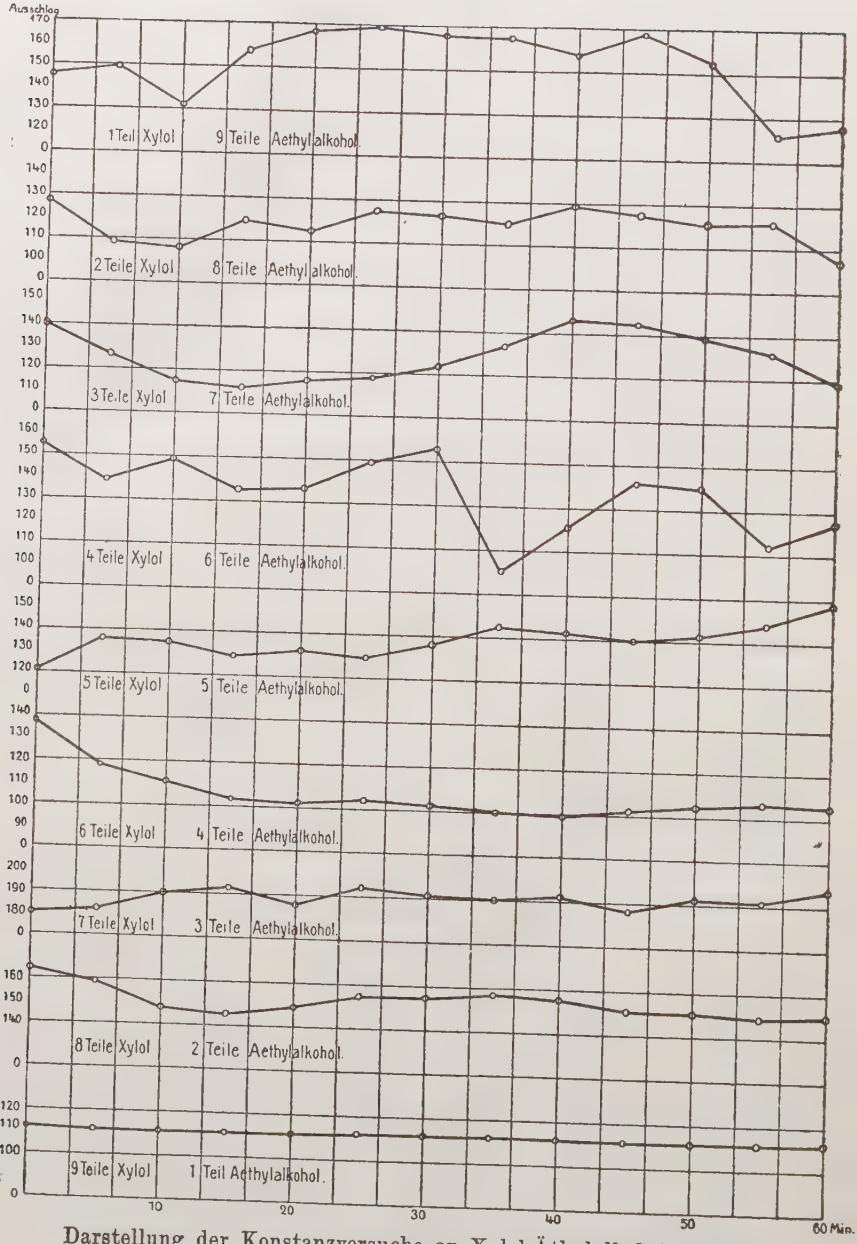
Tabelle 12.

2 Teile Xylol, 8 Teile Äthylalkohol.

Spannung: 165 Volt.

0	127	35	120
5	109	40	129
10	107	45	125
15	120	50	121
20	115	55	122
25	125	60	114
30	123		

Fig. 11.



Darstellung der Konstanzversuche an Xylol-Äthylalkoholgemischen.

Tabelle 13.

3 Teile Xylol, 7 Teile Äthylalkohol.

Spannung: 165,8 Volt.

Minuten	Ausschlag in mm	Minuten	Ausschlag in mm
0	140	35	134
5	127	40	146
10	117	45	143
15	112,5	50	139
20	116	55	132
25	118	60	118
30	124		

Tabelle 14.

4 Teile Xylol, 6 Teile Äthylalkohol.

Spannung: 165 Volt.

0	155	35	100
5	138,5	40	121
10	149	45	142
15	125	50	140
20	126	55	114
25	149	60	125
30	156		

Tabelle 15.

5 Teile Xylol, 5 Teile Äthylalkohol.

Spannung: 167 Volt.

0	121	35	145
5	136	40	143
10	135	45	140
15	129	50	142
20	132	55	148
25	130	60	158
30	137		

Tabelle 16.

6 Teile Xylol, 4 Teile Äthylalkohol.

Spannung: 164,8 Volt.

0	138	35	100
5	118	40	99
10	110	45	102
15	103	50	104
20	102	55	106
25	104	60	104
30	102		

Tabelle 17.

7 Teile Xylol, 3 Teile Äthylalkohol.

Spannung: 163,2 Volt.

Minuten	Ausschlag in mm	Minuten	Ausschlag in mm
0	180	35	190
5	182,5	40	192
10	190,0	45	187
15	193	50	192
20	186	55	191
25	194	60	191
30	191		

Tabelle 18.

8 Teile Xylol, 2 Teile Äthylalkohol.

Spannung: 164,2 Volt.

0	164	35	157,5
5	159	40	156
10	147	45	151
15	145	50	150,2
20	148,5	55	148,8
25	155	60	150,2
30	155		

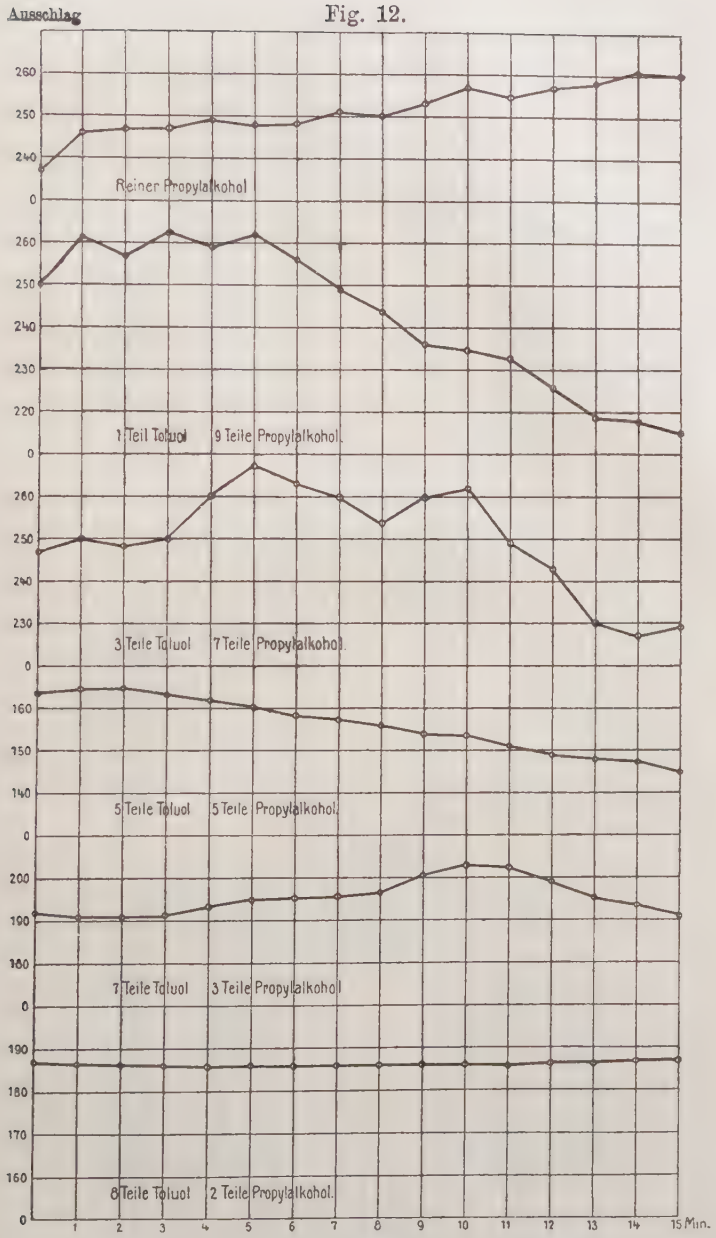
Tabelle 19.

9 Teile Xylol, 1 Teil Äthylalkohol.

Spannung: 164,2 Volt.

0	112	35	112
5	111,5	40	111,7
10	111,3	45	111,5
15	111	50	111,5
20	111,5	55	111,5
25	112	60	111,5
30	112		

Fig. 12.



Darstellung der Konstanzversuche an Toluol-Propylalkoholgemischen.

Konstanzversuche an Toluol-Propylalkohol-gemischen.

Tabelle 20.

Reiner Propylalkohol.

Spannung: 164,5 Volt.

Minuten	Ausschlag in mm	Minuten	Ausschlag in mm
0	237	8	250
1	246	9	253
2	247	10	257
3	247	11	255
4	249	12	257
5	248	13	258,2
6	248,2	14	261
7	251	15	260

Tabelle 21.

1 Teil Toluol, 9 Teile Propylalkohol.

Spannung: 163 Volt.

0	250	8	244
1	261,5	9	236
2	256,8	10	235
3	262,5	11	233
4	259	12	226
5	262	13	219
6	256	14	218
7	249	15	215

Tabelle 22.

3 Teile Toluol, 7 Teile Propylalkohol.

Spannung: 161 Volt.

0	247	8	254
1	250	9	260
2	248,2	10	262
3	250	11	249
4	260	12	243
5	267,5	13	230
6	263,5	14	227
7	260	15	229

Tabelle 23.

5 Teile Toluol, 5 Teile Propylalkohol.
Spannung: 160 Volt.

Minuten	Ausschlag in mm	Minuten	Ausschlag in mm
0	164	8	156
1	165	9	154
2	165	10	153,5
3	163,5	11	151
4	162	12	149,4
5	160,4	13	148
6	158,5	14	147,5
7	157,5	15	145

Tabelle 24.

7 Teile Toluol, 3 Teile Propylalkohol.
Spannung: 159 Volt.

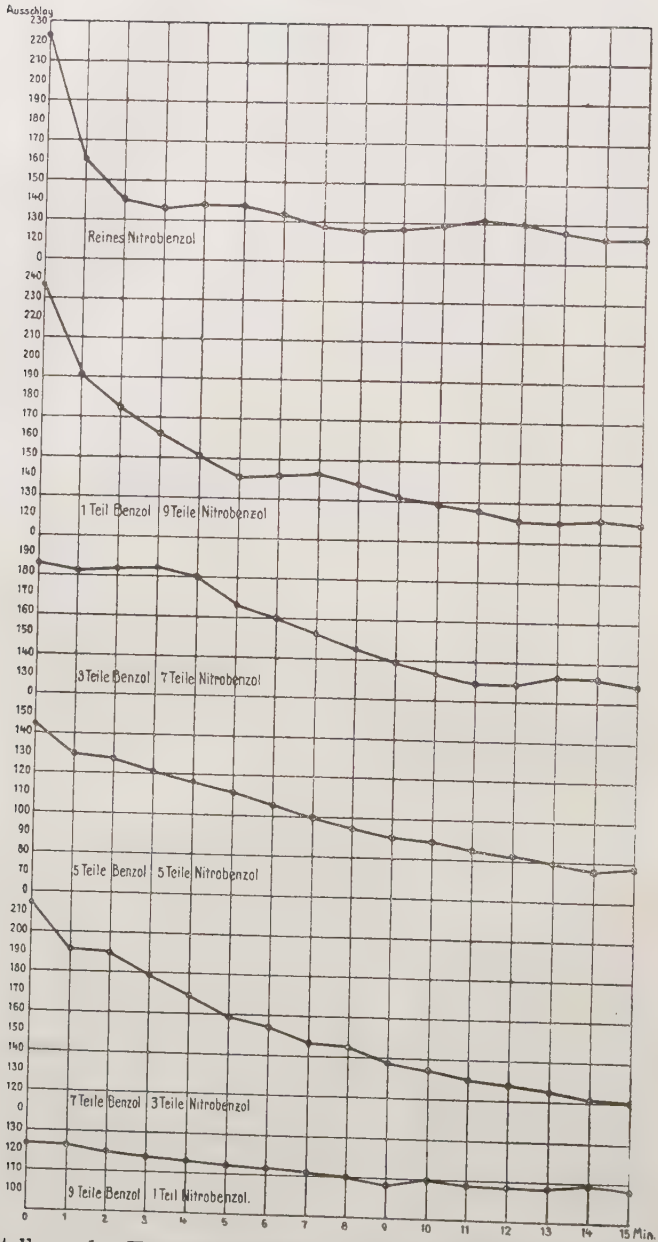
0	192	8	196,8
1	191	9	200,8
2	190,8	10	203
3	191,5	11	202,5
4	193,5	12	199
5	195	13	195
6	195,2	14	193,5
7	195,8	15	191

Tabelle 25.

8 Teile Toluol, 2 Teile Propylalkohol.
Spannung: 155,8 Volt.

0	187	8	186
1	186,7	9	186
2	186,5	10	186
3	186,2	11	186
4	186	12	186,4
5	186	13	186,2
6	186	14	187
7	186	15	187

Fig. 13.



Darstellung der Konstanzversuche an Benzol-Nitrobenzolgemischen.

Konstanzversuche an Benzol-Nitrobenzolgemischen.

Tabelle 26.

Reines Nitrobenzol.

Spannung: 164,8 Volt.

Minuten	Ausschlag in mm	Minuten	Ausschlag in mm
0	223	8	125,5
1	160	9	127
2	140	10	128,5
3	136	11	132
4	138	12	130
5	137,5	13	126
6	133	14	123,2
7	128	15	123

Tabelle 27.

1 Teil Benzol, 9 Teile Nitrobenzol.

Spannung: 164,5 Volt.

0	237	8	138
1	191	9	132
2	174,5	10	129
3	162	11	126
4	151	12	121
5	141	13	120
6	142	14	121,8
7	143	15	120

Tabelle 28.

3 Teile Benzol, 7 Teile Nitrobenzol.

Spannung: 160 Volt.

0	185,5	8	146
1	182,9	9	139
2	184	10	134
3	185	11	129
4	180	12	129
5	167	13	132,7
6	160	14	131,5
7	152,5	15	129

Tabelle 29.

5 Teile Benzol, 5 Teile Nitrobenzol.
Spannung: 159 Volt.

Minuten	Ausschlag in mm	Minuten	Ausschlag in mm
0	145	8	95
1	130	9	91
2	128	10	89
3	121	11	85,7
4	117	12	83
5	112	13	79
6	105,5	14	77,5
7	100	15	75,5

Tabelle 30.

7 Teile Benzol, 3 Teile Nitrobenzol.
Spannung: 159 Volt.

0	215	8	145
1	102	9	137,8
2	190	10	134
3	178,5	11	130
4	169	12	128
5	159	13	125
6	154,5	14	121
7	147	15	120

Tabelle 31.

9 Teile Benzol, 1 Teil Nitrobenzol.
Spannung: 156 Volt.

0	124	8	110
1	123	9	104
2	120	10	110
3	118	11	108
4	117	12	107
5	115	13	107,5
6	114	14	109,5
7	112	15	107

Die Beobachtungsreihen der Galvanometerausschläge geschahen bei verschiedenen Meßbereichen. Die Messungen erfolgten bei den Xylol-Äthylalkohol-Gemischen außer bei der Campbellschen Mischung während einer Stunde alle 5 Minuten, bei den anderen jedoch nur 15 Minuten lang von Minute zu Minute, da dies für ausreichend gehalten wurde. Die Figuren 11—13 veranschaulichen die Beobachtungen. Weil der Zeiger hin und her schwankte, so geben die Kurven nicht den direkten Gang der Stromschwankungen wieder, sondern bilden nur einen Anhalt für die Größe der Schwankungen. Die Kurven sind deshalb nicht kontinuierlich gezeichnet, sondern die Punkte durch gerade Linien verbunden. Als Ausschlag wurde der Wert stets genommen, um den der Zeiger des Galvanometers gerade pendelte.

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß die Stromschwankungen mit zunehmendem Kohlenwasserstoffgehalt, also bei geringer werdendem Strome abnehmen, wahrscheinlich infolge der schwächer werdenden elektrolytischen Zersetzungen. Vollkommene Konstanz konnte in keinem Fall erreicht werden.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der in dem Widerstandsgefäß sich ergebenden Widerstände und der daraus berechneten Leitfähigkeit der als konstant bezeichneten Mischungen wiedergegeben.

Mischung	Widerstand	Leitfähigkeit
10 Teile Xylol 1 Teil Äthylalkohol	$4{,}113 \cdot 10^{8}$ Ohm	$1{,}31 \cdot 10^{-10}$
9 Teile Xylol 1 Teil Äthylalkohol	$4{,}703 \cdot 10^{8}$ »	$1{,}173 \cdot 10^{-10}$
8 Teile Toluol 2 Teile Propylalkohol	$2{,}672 \cdot 10^{8}$ »	$2{,}483 \cdot 10^{-10}$
9 Teile Benzol 1 Teil Nitrobenzol	$4{,}035 \cdot 10^{8}$ »	$1{,}645 \cdot 10^{-10}$

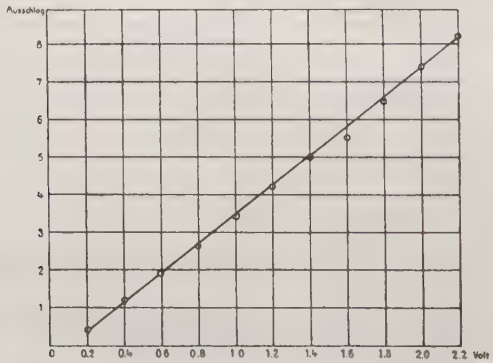
Der Strom, der durch die Mischungen ging, war also von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ Ampère.

Als vollkommen konstant bezeichnet werden muß der in dem Widerstandsgefäß Figur 9 sich ergebende Widerstand von Amylalkohol. Er betrug $7{,}084 \cdot 10^8$ Ohm; während 3 Stunden konnten bei ihm keinerlei Stromschwankungen bemerkt werden.

Was das Auftreten der Polarisation anbelangt, so wurde diese stets nachgewiesen. Die Wippe wurde immer vor dem Umlegen mit der Hand berührt, um eventuelle Störungen durch statische Ladungen zu vermeiden. Auch die als konstant bezeichneten Mischungen zeigten alle einen kleinen Polarisations-Ausschlag; wegen der zu niedrigen Meßempfindlichkeit des Galvanometers darf er jedoch nicht als einwandfrei bezeichnet werden.

Die Polarisation der oben erwähnten Mischung von 7 Teilen Toluol und 3 Teilen Propylalkohol wurde bei voller Empfindlichkeit des Galvanometers durch einen Ausschlag von 120 Skalenteilen nachgewiesen. Die Zersetzungsspannungskurve derselben Mischung ist in Figur 14 dargestellt, Tabelle 32 enthält die dazugehörigen Werte. Wegen der geringen angelegten Spannungen und der dadurch bedingten kleinen Ströme waren bei der Messung der Ausschläge keine Schwankungen zu beobachten.

Fig. 14.



Darstellung von Tabelle 32.

Tabelle 32.

Beobachtungen*) zu der Zersetzungsspannungskurve von 7 Teilen Toluol und 3 Teilen Propylalkohol.

Volt	Ausschlag in mm	Volt	Ausschlag in mm
0,2	4	1,4	49,8
0,4	12	1,6	55
0,6	19	1,8	65,2
0,8	26	2,0	74
1,0	33,8	2,2	82

Die Beobachtungen über die Abhängigkeit der als konstant bezeichneten Widerstände von der Temperatur waren wegen ihrer, wenn auch kleinen Inkonstanzen, nicht genau genug möglich, um zur Berechnung dienen zu können. Es hätten, um dies zu erreichen, geringere Spannungen angelegt und ein empfindlicheres Galvanometer verwendet werden müssen. Es sei nur mitgeteilt, daß der Widerstand der Mischungen von 9 Teilen Xylol mit 1 Teil Äthylalkohol und von 8 Teilen Toluol und 2 Teilen Propylalkohol ebenso wie der der Campbellschen Mischung wie bei den Metallen bei steigender Temperatur zunahm, eine Erscheinung, die bei Elektrolyten schon mehrfach gefunden wurde. Bei der Mischung von 9 Teilen Benzol mit 1 Teil Nitrobenzol konnte wegen der relativ großen Schwankungen selbst diese rohe Angabe nicht gemacht werden. Der Amylalkoholwiderstand

*) Auf diesem Versuch läßt sich eine neue Methode der Widerstandsmessung an Elektrolyten aufbauen: Indem man die zu messenden Widerstände durch den Bau des Widerstandsgefäßes absichtlich sehr groß macht und kleine Spannungen gebraucht, kann die Polarisation wegen der geringen Ströme, kurze Dauer des Versuchs vorausgesetzt, nicht entstehen. Der Widerstand kann also dann nach bekannten Methoden wie ein metallischer gemessen werden. Wegen der geringen Ströme müssen natürlich empfindliche Stromanzeiger verwendet werden.

nahm mit steigender Temperatur ab. Eine Unabhängigkeit des Widerstands von der Temperatur wurde bei einer Mischung von 3 Teilen Toluol mit 7 Teilen Amylalkohol erreicht; sie war jedoch wie oben schon erwähnt, nicht konstant und kann deshalb vorläufig in der Praxis keine Verwendung finden.

Zusammenstellung der Hauptergebnisse.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

Ergebnisse des ersten Teils:

1. Der von Hittorf angegebene Flüssigkeitswiderstand erwies sich unbrauchbar für genaue Messungen, weil er sich mit der Zeit stark änderte.

2. Versuche, einen brauchbaren Flüssigkeitswiderstand von hoher Ohmzahl auf dem Prinzip unpolarisierbarer Elektroden mit Zink und Kadmiumsalzen in organischen Lösungsmitteln herzustellen, scheiterten.

Ergebnisse des zweiten Teils:

1. Der Grund für die Konstanz des Campbellschen Widerstandes beim Stromdurchgang wurde in der Kleinheit der Ströme erkannt, die durch diesen hohen Widerstand nur fließen können. Bei dem Widerstand ähnlicher Mischungen schwer leitender organischer Flüssigkeiten mit flüssigen organischen Nichtleitern wurde dasselbe nachgewiesen. Die Größe des Stromes, bei der die Widerstände solcher Flüssigkeiten konstant werden, wurde zu ca. $5 \cdot 10^{-7}$ Ampère festgestellt.

2. Die Polarisation der untersuchten Mischungen wurde stets nachgewiesen und damit bewiesen, daß die Mischungen

elektrolytisch leiten. Ferner wurde gezeigt, unter welchen Umständen ein Polarisation zeigender Widerstand polarisationsfrei erscheinen kann.

3. Es wurde ein Widerstand aus Amylalkohol, der durch die Bauart des Widerstandsgefäßes die Größe $7 \cdot 10^8$ Ohm hatte, als besonders brauchbar gefunden.

4. Es wurden Versuche in Bezug auf den Temperaturkoeffizienten der Widerstände gemacht und dabei gezeigt, daß es eventuell möglich sein wird, den Amylalkoholwiderstand durch Zusatz von Toluol unabhängig von der Temperatur zu machen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Geheimrat Prof. Dr Riecke für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und das fördernde Interesse, das er ihr stets entgegengebracht hat, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen. Auch seinen Assistenten, den Herren Dr. Madelung, Dr. Rausch von Traubenberg und Dr. Wilsar, sowie Herrn Dr. Wienhaus, Assistent am hiesigen Chemischen Institut, fühle ich mich für manchen Ratschlag zu Danke verpflichtet.

Literaturangaben.

W. Hittorf: Über die Elektrizitätsleitung der Gase, Wied. Ann. 1879. S. 559.

Nernst: Zeitschr. f. phys. Chemie 14. 1894. S. 642.

Holland: Wied. Ann. 50. S. 280.

Cohen: Zeitschr. f. phys. Chemie 25. 1898. S. 1.

Kellner: Wied. Ann. 57. 1896. S. 79.

G. Wiedemann: Die Lehre von der Elektrizität II. 1894. S. 826.

Handbuch d. Physik von Dr. A. Winkelmann, 2. Aufl. S. 876.

Campbell: Phil. Mag. 22. S. 301. 23. S. 668. 26. S. 1044.

Elster und Geitel: Phys. Zeitschr. 13. S. 743. 1912.

E. Warburg: Über elektrische Leitung und Convektion in schwach leitenden verdünnten Lösungen, Wied. Ann. 54. 1895. S. 396.

F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller: Über Widerstandsänderungen von Lösungen durch konstante elektrische Ströme, Wied. Ann. 54. 1895. S. 385.

Sack: Temperatur und $CuSO_4$-Lösung. Wied. Ann. 43. 1891. S. 212.

Cattaneo: Atti Torino 28. 329. 1892 und Rend. Lincei 2. I. 295. 1893. Neg. Temp.-Koeff. bei ätherischen Lösungen.

Otten: Diss. München 1887. Fettsäuren.

Starke: Experimentelle Elektrizitätslehre: Reststrom S. 155.

Lebenslauf.

Ich, Erich Heinrich Karl Schwarzkopf, evangelischer Konfession, preußischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 20. Februar 1891 zu Eschwege als Sohn des Kaufmanns Franz Schwarzkopf. Ich besuchte die Bürgerschule und Realschule meiner Heimatstadt und dann die Oberrealschule I in Cassel, auf der ich das Reifezeugnis Ostern 1909 erwarb. Die ersten 3 Semester studierte ich in Marburg und dann von Wintersemester 1910 bis Sommersemester 1914 an der Göttinger Universität Physik, Chemie und Mathematik.

An der Georgia Augusta hörte ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten: Riecke, Voigt, Simon, Wiechert, Tammann, Wallach, Bestelmeyer, Born, Haar, v. Carman.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu großem Danke verpflichtet.